

(11) Publication number: Japanese Unexamined Patent Application, First Publication No. S62-108772

(43) Publication date: May 20, 1987

(21) Application number: Japanese Patent Application No. S60-247933

(22) Filing date: November 7, 1985

Number of inventions: 1

Examination: Requested

(51) Int. Cl.⁴: C 04 B 35/58

Identification code: 103

Internal reference number: 7158-4G

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CUBIC BORON NITRIDE SINTERED BODY

(72) Inventors: Minoru AKAISHI
Osamu FUKUNAGA
Suguru KAWASAKI
Hiroaki TANJI

(71) Applicant: DENKI KAGAKU KOGYO K. K.
DIRECTOR OF NATIONAL INSTITUTE FOR RESEARCH IN
INORGANIC MATERIALS OF SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY

(74) Representative: Akihide SUGIMURA Patent Attorney

2. Claim

1. A method for producing a cubic boron nitride sintered body, the method comprising dispersively including an alkali metal or alkali earth metal nitride in a pyrolytic boron nitride molded body in a ratio of 0.1 to 5 mol% and, under thermodynamically stable conditions of cubic boron nitride, transforming this to cubic boron nitride at a temperature of 1,300°C or more and a pressure of 40,000 atm or more.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-108772

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)5月20日

C 04 B 35/58

1 0 3

7158-4G

審査請求 有 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 立方晶窒化ほう素の素焼結体の製造方法

⑯ 特 願 昭60-247933

⑰ 出 願 昭60(1985)11月7日

⑱ 発 明 者	赤 石	實	茨城県新治郡桜村並木2-209-101
⑱ 発 明 者	福 長	脩	茨城県新治郡桜村並木3-502
⑱ 発 明 者	川 崎	卓	町田市森野5-25-18 中研町田寮
⑱ 発 明 者	丹 治	宏 彰	東京都中野区新井1-1-5-104
⑲ 出 願 人	電気化学工業株式会社		東京都千代田区有楽町1丁目4番1号
⑲ 出 願 人	科学技術庁無機材質研 究所長		
⑳ 代 理 人	弁理士 杉村 暁秀	外1名	

明 細 書

1. 発明の名称 立方晶窒化ほう素焼結体の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 熱分解窒化ほう素成型体にアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の窒化物もしくはほう素窒化物を0.1～5モル%の割合で拡散含有させ、これを立方晶窒化ほう素の熱力学的安定条件下に、1300℃以上の温度および4万気圧以上の圧力において立方晶窒化ほう素に変換することを特徴とする立方晶窒化ほう素焼結体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はマイクロ波素子等の電子装置用ヒートシンクおよび切削工具インサートとして好適な特性を有する緻密な立方晶窒化ほう素焼結体の製造方法に関するものである。

(従来の技術)

立方晶窒化ほう素はダイヤモンドに近い硬度お

よび熱伝導率を有し、しかも電気絶縁性にも優れていることから、従来からの難削材用砥粒としての用途に加え、マイクロ波素子等の電子装置用ヒートシンクとしての利用が種々試みられており、特に立方晶窒化ほう素の緻密焼結体が注目されている。またこのような焼結体は切削工具インサートとしても優れた特性を発揮することが期待され、立方晶窒化ほう素焼結体の開発が進められている。

従来からの立方晶窒化ほう素焼結体の製造方法としては、

(イ) 触媒を使用せずに低結晶性の六方晶窒化ほう素粉末を出発原料として高温高压条件下に処理する方法(温度:1250℃以上、好ましくは1450～1600℃以上、圧力:60kbar以上;マテリアルス・リサーチ・ブリーチン(Mat. Res. Bull.) 7, 999～1004(1972))。

(ロ) 低結晶性の六方晶窒化ほう素粉末にAlN等を添加混合したものを出発原料として高温高压条件下に処理する方法(温度:1700℃～1800℃、圧力:75kbar;特開昭49-22925号公報)。

(ハ) 気相から析出させた六方晶窒化ほう素である熱分解窒化ほう素(パイロリティックボロンナイトライド)の成型体を直接高温高圧下に処理する方法(温度:1800℃以上、好ましくは2100~2500℃、圧力60kbar以上、好ましくは65kbar以上;特開昭54-33510号公報)。

(ニ) 六方晶窒化ほう素のホットプレス焼結体に $Mg_3B_2N_4$ 等の触媒を拡散含浸させたものを高温高圧処理する方法(温度:1510~1550℃、圧力5.2~5.7GPa;特公昭60-28782号公報)。

等が知られている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかし、これらの方法にはそれぞれ問題があり、これらの方法によって得られる立方晶窒化ほう素はヒートシンク用立方晶窒化ほう素焼結体を工業的に製造するには不適当であった。まず、(イ)の方法では高温高圧処理後の立方晶窒化ほう素マトリックス中に未変換の六方晶窒化ほう素が残留し、立方晶窒化ほう素焼結体の熱的、機械的性質を著しく低下させることが起こりやすい。これを

避けるには、例えば1700℃、7万気圧の非常に厳しい高温高圧処理が必要になるので、この方法は工業的生産に不適当である。また(ロ)の方法では添加したAl等が触媒として作用するので(イ)の方法よりも穏やかな高温高圧条件下に立方晶窒化ほう素への変換が可能であるが、AlN添加量を10~20重量%程度にする必要があり、立方晶窒化ほう素変換への後に多量のAlNが焼結体中に残留するので立方晶窒化ほう素の有する優れた熱伝導性が損なわれる欠点がある。(ハ)の方法では緻密で高熱伝導性の立方晶窒化ほう素焼結体を製造できるが、圧力5万気圧以上、温度1800℃以上の厳しい条件が必要になるので、この方法は(イ)の方法と同様に工業的生産に不適当である。(ニ)の方法では触媒が原料六方晶窒化ほう素中に極めて均一に含まれるので、穏やかな高圧高温条件下に均一な立方晶窒化ほう素焼結体を得られる特長があるが、六方晶窒化ほう素のホットプレス焼結体は酸化物形態の結合剤を含んでおり、そのままでは立方晶窒化ほう素焼結体とした時の組織の均

一性が阻害されるので、予めホットプレス焼結体を不活性雰囲気下に高温で熱処理して酸素含有量を減らす工程が必要になる。この熱処理としては、例えば窒素気流中で2100℃において2時間以上の加熱を行う。上述のように、(ニ)の方法では特性の優れた立方晶窒化ほう素焼結体が穏やかな高圧高温条件下に得られるが、この方法は長時間の脱酸素前処理工程が必要になる欠点がある。

(問題点を解決するための手段)

本発明者等は、従来の立方晶窒化ほう素焼結体の製造方法が有する上述の欠点を解決することを目的に研究を重ね、特別の前処理を必要とせず、穏やかな高温高圧条件下において、特性の低下を招く不純物含有量が極めて少ない立方晶窒化ほう素緻密焼結体を製造する方法を見出した。

本発明の立方晶窒化ほう素焼結体の製造方法は、熱分解窒化ほう素成型体にアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の窒化物もしくはほう窒化物を0.1~5モル%の割合で拡散含ませ、これを立方晶窒化ほう素の熱力学的安定条件下に、1300℃

以上の温度および4万気圧以上の圧力において立方晶窒化ほう素に変換することを特徴とする。

本発明で用いる熱分解窒化ほう素(PBN)成型体は、化学気相蒸着法(CVD)法によって合成される高配向性の六方晶窒化ほう素で、厚さ数mm程度の板等として市販されている。CVD法による熱分解窒化ほう素の合成は、例えば米国特許第3,152,006号に開示されているように、三塩化ほう素(BCl_3)等のハロゲン化ほう素ガスとアンモニアガスを原料とし、50Torr以下の減圧下に1400~2300℃の温度で、黒鉛等の基材の表面上に窒化ほう素を気相から析出させることにより達成され、この方法により極めて高純度の熱分解窒化ほう素成型体を得られる。

このような熱分解窒化ほう素はその析出成長方向に対して垂直な方向に層状組織が拡がった異方性の非常に強い構造を有し、しかも六方晶窒化ほう素結晶格子のc軸は熱分解窒化ほう素の析出成長方向(即ち厚さ方向)に高度に配向している。

熱分解窒化ほう素は空気中で非常に安定で、市

販の六方晶窒化ほう素粉末に見られる表面酸化現象を無視できるので、特別な処理および取扱いを行わなくても酸素含有量の極めて少ない窒化ほう素成型体と見なすことができる。熱分解窒化ほう素はCVD法で製造されるため、肉厚試料を得ることが困難であるが、立方晶窒化ほう素焼結体の出発原料とするには数mmの厚さがあれば十分で、市販の熱分解窒化ほう素板状成型体を支障なく使用できる。

熱分解窒化ほう素板は所望の形状・寸法に加工され、次いで立方晶窒化ほう素への変換触媒であるアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の窒化物もしくはほう窒化物を熱分解窒化ほう素中に拡散含浸させる。拡散含浸の方法としては、触媒もしくは窒化ほう素と反応して触媒となる物質の粉末中に熱分解窒化ほう素成型体を埋め込んで非酸化性雰囲気中で加熱して熱分解窒化ほう素成型体に反応拡散させる方法が一例としてあげられる。この際、加熱の温度および時間を調節することにより、熱分解窒化ほう素中の触媒含有量を調節す

ることができる。

触媒として有効なアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の窒化物もしくはほう窒化物の例は、 Li_3N , Mg_3N_2 , Ca_3N_2 , Sr_3N_2 , Ba_3N_2 , $\text{Mg}_3\text{N}_4\text{B}_2$, $\text{Ca}_3\text{N}_4\text{B}_2$, $\text{Sr}_3\text{N}_4\text{B}_2$, $\text{Sr}_3\text{N}_4\text{B}_2$, $\text{Ba}_3\text{N}_4\text{B}_2$ 等である。これらの触媒は単体では空気中の水分と反応して分解しやすいが、熱分解窒化ほう素成型体中に拡散含浸されている状態では安定性が著しく向上するので取扱いが極めて容易である。

触媒の含有割合は、原料である熱分解窒化ほう素に対して0.1～5モル%であることが必要である。0.1モル%未満では立方晶窒化ほう素への変換が完全には行われず、また5モル%を越えると過剰量の触媒が焼結体粒界に残留し、立方晶窒化ほう素本来の特性が損なわれる。

このようにして得た触媒含有熱分解窒化ほう素成型体を出発原料として高温高圧処理することにより立方晶窒化ほう素焼結体への変換を行うと、従来の立方晶窒化ほう素合成法には見られない種々の利点を得られる。まず、本発明における出発

原料では立方晶窒化ほう素変換触媒が極めて均一に分散しているので、立方晶窒化ほう素への変換が熱分解窒化ほう素成型体の全体にわたって極めて均一に起こり、組織の均一性の優れた立方晶窒化ほう素焼結体を得られる。また出発原料が立方晶窒化ほう素変換触媒を含んでいるので立方晶窒化ほう素への変換に必要な高温高圧条件も立方晶窒化ほう素の熱力学的安定域における穏やかな条件でよい。従って、従来から知られている熱分解窒化ほう素成型体を触媒無添加で高温高圧処理して立方晶窒化ほう素焼結体を製造する場合に必要な条件、例えば2000～2300℃、65～75Kbarよりはるかに穏やかな条件下に熱伝導性等の優れた緻密な立方晶窒化ほう素焼結体が生成する。従って、高温高圧装置の損傷が生じにくく、装置の長寿命化が可能となり、工業的生産性を著しく改善することができる。また、熱分解窒化ほう素の異方性のために、変換後の立方晶窒化ほう素焼結体はその厚さ方向に高熱伝導方位である<111>方位が高度に配向した焼結体になるので、ヒートシンクと

して用いるのに最適の特性を有する立方晶窒化ほう素焼結体を得られる。さらに本発明における出発原料は、本質的に酸素の混入が起らない方法で合成され、かつ空気中における安定性および耐酸化性に優れているので酸素含有量が極めて低く、出発原料として通常の六方晶窒化ほう素ホットプレス成型体を使用する場合に必要な脱酸素熱処理工程が不必要になる利点がある。

本発明における立方晶窒化ほう素焼結体への変換温度圧力条件は含有させた窒化物触媒の種類および分量により異なるが、緻密な高熱伝導性立方晶窒化ほう素焼結体を得るには1300℃以上の温度および4万気圧以上の圧力が必要である。

本発明においては、出発原料の脱酸素等の特別な前処理を行う必要がなく、立方晶窒化ほう素の熱力学的安定域内の工業生産上有利な穏やかな高温高圧条件下において緻密な立方晶窒化ほう素焼結体を得られ、しかもこの焼結体は特性低下の原因となる過剰の不純物を含まないのでヒートシンクとして適切な特性を有するものである。

(実施例)

以下に本発明を実施例および比較例について説明する。

実施例1～3および比較例1～3

市販されている1mm厚の熱分解窒化ほう素板を超音波加工機により直径25mmの熱分解窒化ほう素円板に加工した。この熱分解窒化ほう素円板を Mg_3N_2 粉末中に埋め込み、窒素雰囲気中において1350℃の温度で所定時間加熱処理して種々の触媒含有量の立方晶窒化ほう素焼結体原料用熱分解窒化ほう素円板を得た。各加熱処理条件下に複数個の試片を製造し、その一部をB, N, Mgの定量分析に用いた。

このようにして得た試片を出発原料とし、ベルト型高圧装置内において温度1400℃、圧力5.5万気圧の条件下に1時間処理して焼結体を得た。これら焼結体についてX線回折法により生成相の同定を行い、さらに熱伝導率を測定した。

これらの結果を表1にまとめて示す。なお、表1において、出発原料中の金属窒化物量は、Mgが

表 1

例	出発原料中の 金属窒化物量 (mol%)	生成した焼結体の 外観	生成相	熱伝導率
1	0.11	無色透明緻密体	CBN※	> 5 W/cm・K
2	1.5	透光性緻密体	CBN	> 5 W/cm・K
3	4.9	同上	CBN	> 5 W/cm・K
1	0.05	乳白色、もろい	※ hBN+CBN	測定せず
2	5.5	黒色	CBN	3
3	0	乳白色	hBN	測定せず
実施例				
比較例				

※ hBN…立方晶窒化ほう素

※ CBN…立方晶窒化ほう素

Mg_3N_2 として存在するとして、Mg含有量の測定値から求めた計算値である。

実施例4

直径25mm、厚さ1mmの熱分解窒化ほう素円板を $Mg_3B_2N_4$ 粉末中に埋め込み、窒素雰囲気中において1200℃の温度で5時間加熱して0.5モル%の $Mg_3B_2N_4$ を含む立方晶窒化ほう素焼結体原料用熱分解窒化ほう素円板を得た。得られた試片を出発原料とし、実施例1～3と同一の装置および条件を使用して高温高圧処理して立方晶窒化ほう素焼結体に変換した。X線回折によるとこの焼結体は立方晶窒化ほう素のみからなり、しかも円板の厚さ方向に<111>方位が高度に配向していた。また、スラブ硬度は6,500kg/mm²と極めて高く、熱伝導率は5 W/cm・K以上と高い値を示した。

(発明の効果)

本発明によれば高配向性で熱伝導率が高く、かつ高硬度の立方晶窒化ほう素焼結体得られ、従って生成する立方晶窒化ほう素焼結体はヒートシンクおよび切削工具への応用に適している。特に、本発明では、従来の製造方法とは異なり、熱分解窒化ほう素成型体を出発原料として使用している

昭和61年10月 4日

特許庁長官 黒 田 明 雄 殿

ので出発原料の脱酸素前処理が不要であり、しかも触媒含浸後の原料は空気中で取扱っても酸化を受けないので取扱いが容易である利点がある。しかも、本発明においては少量の立方晶窒化ほう素変換触媒を使用しているので、従来方法より穏やかな高温高压条件下に立方晶窒化ほう素焼結体への変換が行われ、従って高温高压装置の損傷が生じにくく、装置の長寿命化が可能となり、工業的生産性が著しく改善される利点があるほか、生成する焼結体が過剰の不純物を含まれないので立方晶窒化ほう素の特性の低下が起こらない利点がある。

1. 事件の表示

昭和60年 特 許 願 第 247933 号

2. 発明の名称

立方晶窒化ほう素焼結体の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

(329)電 気 化 学 工 業 株 式 会 社
科学技術庁無機材質研究所長 後藤 優

4. 代 理 人

住 所 ⑩100 東京都千代田区森が関三丁目2番4号
森山ビルディング7階 電話 (581) 2241番 (代表)

氏 名 (5925) 弁理士 杉 村 暁 秀

住 所 同 所

氏 名 (7205) 弁理士 杉 村 興 作

5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容 (別紙の通り)

1. 明細書第8頁第4～5行の「 Li_3N , Mg_3N_2 ... $\text{Sr}_3\text{N}_4\text{B}_2$, $\text{Ba}_3\text{N}_4\text{B}_2$ 等である。」を「 Li_3N , Mg_3N_2 , Ca_3N_2 , Sr_3N_2 , Ba_3N_2 , $\text{Mg}_3\text{N}_4\text{B}_2$ もしくは $\text{Mg}_3\text{N}_3\text{B}$, $\text{Ca}_3\text{N}_4\text{B}_2$ もしくは $\text{Ca}_3\text{N}_3\text{B}$, $\text{Sr}_3\text{N}_4\text{B}_2$ もしくは $\text{Sr}_3\text{N}_3\text{B}$, $\text{Ba}_3\text{N}_4\text{B}_2$ もしくは $\text{Ba}_3\text{N}_3\text{B}$ 等である。」に訂正する。
2. 同第9頁第1～2行の「原料では…分散しているので、」を「原料では熱分解窒化ほう素中に不純物成分が存在しないので、含浸された立方晶窒化ほう素変換触媒が高温高压処理時に極めて均一に拡散して行くので、」に訂正する。
3. 同第9頁下から4行～第10頁第2行の「また、熱分解窒化ほう素の異方性…焼結体が得られる。」を削除する。
4. 同第14頁第10～11行の「しかも円板の厚さ方向に<111> 方位が高度に配向していた。」を削除する。

代理人弁理士 杉 村 暁 秀

外1名

